



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 333 755**

⑫ Número de solicitud: 200700545

⑬ Int. Cl.:
H01L 41/20 (2006.01)
H01L 41/22 (2006.01)
G22C 19/03 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **01.03.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **26.02.2010**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.02.2010

⑰ Solicitante/s:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Pública de Navarra**

⑱ Inventor/es: **Vázquez Villalabeitia, Manuel;
Badini Confalonieri, Giovanni;
Gómez Polo, Cristina;
Pérez de Landazabal Berganzo, José Ignacio;
Recarte Callado, Vicente y
Sánchez Alarcos, Vicente**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Hilos ferromagnéticos con memoria de forma, su procedimiento de obtención y sus aplicaciones.**

㉒ Resumen:

Hilos ferromagnéticos con memoria de forma, su procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

La presente invención se refiere a la fabricación de hilos ferromagnéticos con memoria de forma, con composiciones caracterizadas por presentar la transformación martensítica y el efecto magnetostriectivo asociado con la reorientación de variantes bajo campo magnético. Estos hilos ferromagnéticos pueden presentar una estructura cristalográfica de tipo Heusler, con composición estequiométrica X_2YZ o próximas a ésta, como por ejemplo, $Ni_{2.10}Mn_{0.98}Ga_{0.92}$. Estos hilos ferromagnéticos con efecto de memoria de forma se pueden usar en dispositivos que bajo la aplicación de campo magnético son capaces de producir un efecto mecánico como actuadores mecánicos.

ES 2 333 755 A1

DESCRIPCIÓN

Hilos ferromagnéticos con memoria de forma, su procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere al campo de materiales magnéticos, en concreto hilos ferromagnéticos con memoria de forma y su método de producción. La presente invención se encuadra dentro del sector de Materiales (*Metalurgia y fabricación de productos metálicos*) y su principal aplicación se encuentra en el sector de *Material y equipo electrónico*, preferentemente el diseño de dispositivos actuadores.

Estado de la técnica

Las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA) se caracterizan por presentar grandes deformaciones bajo campo magnético aplicado (efecto magnetostriectivo). Esta propiedad resulta de gran interés tecnológico pues la deformación del material permite ejercer fuerza o producir movimiento en determinadas aplicaciones, y por tanto, diseñar nuevos actuadores magnetostriectivos, es decir, dispositivos que bajo la aplicación de campo magnético son capaces de producir un efecto mecánico (conversión de la energía magnética en energía mecánica). Entre estas aplicaciones destacan su empleo en motores lineales y válvulas proporcionales. La primera referencia bibliográfica de la observación experimental del efecto data de hace aproximadamente una década [K. Ullakko, J.K. Huang C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Large magnetic-field induced strains in Ni₂MnGa single crystals*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966-1968; K. Ullakko, J.K. Huang, V.V. Kokorin and R.C. O'Handley, *Magnetically controlled shape memory effect in Ni₂MnGa*, Scr. Mater. 36 (1997) 1133-1138] y desde entonces una gran parte de la investigación en este tipo de aleaciones se ha dedicado a la optimización de su respuesta magnetostriectiva con fines aplicados [O. Soderberg, A. Sozinov, V.K. Lindroos, *Giant magnetostriective materials*, The Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ed. K.H.J. Buschow *et al.*, 2005 (Amsterdam: Elsevier Science); I.Suorsa, J. Tellinen, E. Pagounis, I. Aaltio and K. Ullakko, *Applications of magnetic memory shape actuators*, Proc. 8th Int. Conf. on new Actuators, Actuator 2002 ed. H. Borgmann (Bremen, Alemania); I. Soursa, J. Teillen, K. Ullakko, E. Pagounis, *Voltage generation induced by mechanical straining in magnetic shape memory materials*, J. Appl. Phys. 95 (2004) 8054-8058].

El mecanismo responsable del efecto asociado con la deformación consiste en la reorientación de las variantes del material (regiones en el material con diferentes orientaciones cristalográficas) bajo la aplicación de campo magnético [R.C. O'Handley, *Model of strain and magnetization in shape-memory-alloys*, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3263-3270]. Este mecanismo es diferente al de la magnetostricción ordinaria y requiere la existencia en el material de una microestructura particular (variantes). La aparición de esta microestructura es consecuencia de una transformación martensítica, transformación sin difusión y con distorsión de red entre una fase de alta temperatura y alta simetría (austenita) a una fase de baja temperatura y menor simetría (martensita). Como consecuencia de esta menor simetría aparecen las estructuras denominadas variantes para acomodar el nuevo estado [C. Seguí, V.A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, *Two-step martensitic transformation in Ni-Mn-Ga alloys*, J. Physique Coll. IV 12 (2003) 903-906]. De este modo, en concreto en monocristales de Ni₂MnGa en fase martensita, se han alcanzado deformaciones del orden del 6 al 10% bajo la aplicación de campo magnético [S.J. Murrai, M. Marioni, S.M. Allen, R.C. O'Handely, T.A. Lograsso, *6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga*, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 886-888; A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, *Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven layered martensitic phase*, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1746-1748; A. Malla, M.J. Dapino, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel, *Large magnetically induced strains in Ni₅₀Mn_{28.7}Ga_{21.3} driven with collinear field and stress*, J. Appl. Phys. 99 (2006) 063903-1/9].

Este tipo de transformación martensítica tiene asociado el efecto de memoria de forma, observado por primera vez en aleaciones no magnéticas de oro y cobre [L.C. Chang, T.A. Read, *Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals - The gold-cadmium beta phase*, Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 191 (1951) 47 - 52], donde la aleación previamente deformada (martensita) recupera su forma al calentarla (austenita). En fase martensita la aleación puede fácilmente deformarse bajo tensión aplicada debido a la alta movilidad de las variantes. A medida que se calienta la aleación pasa a su fase austenita y recupera su forma de alta temperatura bien definida. Entre las aleaciones con memoria de forma no magnética, las aleaciones de NiTi destacan por sus propiedades optimizadas [H. Funakubo, Ed., *Shape Memory Alloys*, New York: Gordon and Breach, 1987] y son ampliamente utilizadas en una gran variedad de aplicaciones [Boylan John F, Lin Zhicheng, Stalker Kent C.B., *Nitinol alloy design for improved mechanical stability and broader superelastic operating window*, patent WO2006081011 (agosto, 2006); E.I. Rivin, G. Sayal, P.R.S. Johal, *Giant Superelasticity Effect in NiTi Superelastic Materials and Its Applications*, Mat. in Civ. Engrs., 18 (2006) 851-857].

El interés de las aleaciones en que se basa la patente radica en que además de tener un efecto de memoria de forma, presentan una deformación bajo campo magnético que es dos órdenes de magnitud superior a los valores de máxima deformación encontrados en los materiales actualmente empleados en sistemas de actuación y control: piezoeléctricos (PZT), 0.03-0.125% [M-S. Ha, S-J. Jeong, J-H. Koh, H-B. Choi, J-S. Song, *Piezoelectric response of compressive loaded multiplayer ceramic actuator*, Chem. Phys. 98 (2006) 9-13] y magnetostriectivos (Terfenol-D), 0.2% [F. Claeysen, N. Lhermet, R. Le Lett, P. Bouchilloux, *Actuators, transducers and motors based on giant magnetostriective materials*, J. Alloys & Comp., 258 (1997) 61-73]. Sin embargo, a pesar de las excelentes propiedades magnetostriectivas, la aplicación comercial de este tipo de materiales FSMA es muy reducida y en la actualidad existe únicamente una empresa

que comercializa este tipo de aleaciones (Ni_2MnGa), así como dispositivos (actuadores) basados en estas aleaciones: www.adpatmat.com, Adaptamat Ltd., Yrityspiha 5, FIN-00390 Helsinki (Finlandia) [Ullakko Kari Martti, *Actuators and Apparatus*, patent WO9945631 (septiembre 1999); Ullakko Kari Martti, *A method for producing motion and force by controlling the twin structure orientation of a material and its uses*, patent SI838095T (diciembre, 2001); Ullakko Kari Martti, Tellinen Juhani, *A damping and actuating apparatus comprising magnetostrictive material, a vibration dampening device and use of said apparatus*, patent WO2004078367 (septiembre 2004)]. El principal inconveniente que presentan estas aleaciones de cara a su utilización comercial es su extrema fragilidad que impide la moldeabilidad posterior de la aleación (inducción de texturas mediante tratamiento termomecánicos, conformación bajo diferentes formas geométricas). El deterioro de sus propiedades mecánicas asociado con el desplazamiento de las variantes en el material, limita asimismo su aplicabilidad reduciendo notablemente el número de ciclos de operación respecto a otros actuadores comerciales (piezoeléctricos y magnetostrictivos).

La optimización de la respuesta de estas aleaciones se está abordando desde diferentes vías:

(a) Búsqueda de nuevas composiciones susceptibles de presentar el efecto magnetostrictivo deseado: Aleaciones Ni-Fe-Ga [H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, *Magnetic-field-induced strain of Fe-Ni-Ga in single-variant state*, J. Appl. Phys. Lett., 83 (2001) 4993-4995; Ishida Kiyohito, Kainuma Ryosuke, Oikawa Masanari, *Ferromagnetic shape-memory alloy used for magnetic-field responding actuator or magnetism-utilizing sensor*, patent JP2004052109 (febrero 2004); Aleaciones Co-Ni-Al [C. Efstathiou, H. Sehitoglu, A.J. Wagoner Johnson, R.F. Hamilton, H.J. Maier, Y. Chumlyakov, *Large reduction in critical stress in Co-Ni-Al upon repeated transformation*, Script. Mater. 51 (2004) 979-985; Oikawa Masanari; Ishida Kiyohito, Kainuma Ryosuke, Tanaka Masaki, Ota Masahiro, Sukigara Yoshi, *Shape memory alloy and its manufacturing method* patent JP2004277865 (Octubre 2004); Oikawa Masanari, Lars Wolf, Ishida Kiyohito, Kainuma Ryosuke, Motojima Fumihiko, *Ferromagnetic shape memory alloy and actuator using the same*, patent JP2002129273 (mayo 2002); Aleaciones Co-Ni-Ga [V.A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, I.K. Zaslachuk, *Transformation behavior and martensitic stabilization in the ferromagnetic Co-Ni-Ga Heusler alloy*, Script. Mater. 50 (2004) 225-229; Wuttig Manfred R., Li Jian, Craciunescu Corneliu M., *A new ferromagnetic shape memory alloy system*, Script. Mater. 44 (2001) 2393-2397 y patent WO02064847 (agosto 2002)]; Aleaciones de Fe-Pd [Hamada Tokio; *Heat treatment of Fe-Pd shape memory alloy*, patent JP63171824 (agosto 1988); J. Cui, T.W. Shield, M. Wuttig, *Magnetostriction of stress-induced martensite*, Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 1642-1644].

(b) Elaboración de composites con matrices poliméricas [J. Feuchtwanger, M.I. Richard, Y.T. Tang, A.E. Berkowitz, R.C. O'Handely, S.M. Allen, *Large energy absorption in Ni-Mn-Ga/polymer composites*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 104319319-1/3, E. Gans, G.P. Carman, *Cyclic actuation of Ni-Mn-Ga composites*, A.J. Pall. Phys. 99 (2006) 084905-1/4; Tanaka Toyonobu, Horikawa Hiroshi, Miyazaki Shuichi, Wakashima Kenji, Hosoda Hideki, *Composite material of shape memory alloy and plastics* patent JP2004277764 (octubre 2004); Taya Minoru, Wada Taishi, Kusaka Masahiro, Chen Hsiuhung, *Design of ferromagnetic shape memory alloy composites and actuators incorporating such materials*, patent WO2004076701 (septiembre 2004)].

(c) Obtención de aleaciones policristalinas texturadas [Uchiyama Hiroaki, Yamauchi Kiyoshi, Takagi Toshiyuki, Miki Hiroyuki, Otsuka Makoto, Matsumoto Minoru, *Ni-Mn-Ga series shape memory alloys and its production method*, patent JP2001279356 (octubre 2001)].

La búsqueda de nuevas formas de obtención de este tipo de aleaciones que den lugar a una mejora en sus propiedades mecánicas representa por tanto uno de los aspectos de mayor interés de cara a su directa aplicabilidad comercial. En particular la obtención de aleaciones con forma de hilos permite la generación de texturas controladas, la elaboración de composites de matriz polimérica y el diseño de dispositivos de dimensiones reducidas. La producción de aleaciones con memoria de forma no magnéticas en forma de hilos continuos se ha abordado mediante técnicas de extrusión de la aleación policristalina en aleaciones metálicas de TiNi [Y. Kaieda, *Fabrication of composition-controlled TiNi shape memory wire using combustion synthesis process and the influence of Ni content on phase transformation behavior*, Science Tech. Adv. Mat. 4 (2003) 239-46] así como mediante solidificación rápida en aleaciones de Cu-Al-Ni [P. Ochinnikov, A. Dezellus, Ph. Paundos, J. Pons, Ph. Vermaut, R. Portier, E. Cesari, *Shape memory thin round wires produced by the in-rotating water melt-spinning technique*, Acta Materialia 54 (2006) 1877-1885]. En el caso de las aleaciones con memoria de forma ferromagnética, la técnica de solidificación rápida (melt-spinnig) se ha empleado previamente para la obtención de cintas continuas y espesores en torno a $50\text{ }\mu\text{m}$ [V.A. Chernenko, I.N. Vitenko, *Structural characterization and magnetic properties of the Ni_2MnGa ribbon transforming martensitically*, Mater. Sci. Forum 166-169 (1994) 439-442; O. Heczko, P. Svec, L. Lanska, K. Ullakko, *Magnetic properties of Ni-Mn-Ga ribbon prepared by rapid solidification*, IEEE Trans. Magn. 38 (2002) 2841-2843; Z.H. Liu, H. Liu, X.X. Zhang, M. Zhang, X.F. Dai, H.N. Hu, J.L. Chen, G.H. Wu, *Martensitic transformation and magnetic properties of Heusler alloy Ni-Fe-Ga ribbon*, Phys. Lett. A 329 (2004) 214-220; Y. Kishi, C. Craciunescu, M. Sato, T. Okazaki, Y. Furuya, M. Wuttig, *Microstructures and magnetic properties of rapidly solidified CoNiGa ferromagnetic shape memory alloys*, J. Magn. Magn. Mat. 262 (2003) L186-L191]. El principal inconveniente de estos materiales se encuentra nuevamente en sus propiedades mecánicas y su extrema fragilidad. Sin embargo, no existe ninguna referencia bibliográfica previa que se refiera a la posibilidad de obtener aleaciones ferromagnéticas en forma de hilos continuos, con composiciones caracterizadas por presentar la transformación martensítica y el efecto magnetostrictivo asociado con la reorientación de variantes bajo campo magnético (aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas, FSMA).

ES 2 333 755 A1

El interés de estos materiales (FSMA), caracterizados por presentar grandes deformaciones bajo campo magnético, radica en su aplicabilidad como actuadores magnetostrictivos. La principal limitación de este tipo de aleaciones, en particular las caracterizadas por presentar valores máximos del efecto magnetostrictivo (Ni-Mn-Ga), está relacionada con su comportamiento mecánico y la imposibilidad de conformarlas bajo diferentes formas geométricas.

Descripción

Descripción Breve

Un objeto de esta invención lo constituye un hilo continuo de aleación ferromagnética, en adelante hilo ferromagnético de la invención, que presenta efecto de memoria de forma.

Un objeto particular de la invención lo constituye el hilo ferromagnético de la invención en el que el diámetro está comprendido entre 20 y 250 μm , preferentemente entre 150 y 250 μm y, más preferentemente, entre 150 y 200 μm .

Otro objeto particular de la invención lo constituye el hilo ferromagnético de la invención en el que la aleación ferromagnética presenta una estructura cristalográfica de tipo Heusler, es decir, un compuesto intermetálico ternario con elementos X, Y y Z cuya estructura prototipo para la composición estequiométrica X_2YZ presenta una estructura cristalográfica cúbica centrada en la caras. Para pequeñas variaciones de composición respecto a dicha estequiometría la estructura cristalográfica se mantiene de tal forma que hay un rango composicional en torno a la estequiometría X_2YZ donde la estructura de tipo Heusler es estable dentro del diagrama de fases ternario.

Una realización particular de la invención lo constituyen los hilos ferromagnéticos en los que la composición de la aleación, $\text{Ni}_{2,10}\text{Mn}_{0,98}\text{Ga}_{0,92}$, se encuentra en torno a la composición estequiométrica.

Otro objeto de la invención lo constituye un procedimiento de obtención del hilo ferromagnético de la invención, en adelante procedimiento de la invención, basado en la técnica de solidificación rápida que comprende las etapas de:

(a) aleado de los elementos químicos que constituyen la aleación policristalina mediante fusión,

(b) fundición de la aleación policristalina,

(c) inyección de la aleación fundida sobre un flujo de agua que se encuentra girando en el interior de un tambor en rotación, de forma que la aleación se solidifica de forma rápida con sección circular, y

(d) tratamiento térmico posterior de homogeneización en atmósfera controlada de las aleaciones ferromagnéticas con estructura cristalina, para la obtención de hilos ferromagnéticos continuos con efecto de memoria de forma.

Otro objeto de la invención lo constituye el uso del procedimiento de la invención para la obtención de hilo ferromagnético de la invención.

Otro objeto de la invención consiste en el uso de los hilos ferromagnéticos de la invención en dispositivos que bajo la aplicación de campo magnético son capaces de producir un efecto mecánico.

Otro objeto particular de la invención consiste en el uso de los hilos ferromagnéticos de la invención en motores lineales.

Otro objeto particular de la invención consiste en el uso de los hilos ferromagnéticos de la invención en dispositivos basados en el efecto combinado de su respuesta ferromagnética y el efecto de memoria de forma.

Descripción detallada

La presente invención se basa en que los inventores han obtenido hilos ferromagnéticos con memoria de forma, con composiciones caracterizadas por presentar la transformación martensítica y el efecto magnetostrictivo asociado con la reorientación de variantes bajo campo magnético (aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas, FSMA).

La obtención de este tipo de aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA), pero en forma de hilos continuos, se ha llevado a cabo mediante la técnica de solidificación rápida, en concreto la denominada *Rotating Water Bath Melt Spinning*), inicialmente desarrollada por Ohnaka en 1977 [I. Ohnaka, *Melt spinning into a liquid 1 cooling médium*, *Int. J. of Rapid Solidification* 4 (1985) 219-236] siendo la primera vez que se han obtenido aleaciones de composición en torno a la composición estequiométrica ($\text{Ni}_{2,10}\text{Mn}_{0,98}\text{Ga}_{0,92}$) en forma de hilos continuos con diámetros de 150 a 200 μm (Ejemplo 1).

La disponibilidad de este tipo de aleaciones en forma de hilos de reducido diámetro (entre decenas y unos pocos centenares de micras) permite el diseño de actuadores de reducido tamaño (microactuadores, Ejemplo 2) así como la elaboración de composites compuestos de matriz polimérica e hilos de FSMA.

Por tanto, un objeto de esta invención lo constituye un hilo continuo de aleación ferromagnética, en adelante hilo ferromagnético de la invención, que presenta efecto de memoria de forma.

La aleación ferromagnética del hilo continuo de la invención tiene una composición caracterizada por presentar la transformación martensítica y el efecto magnetostrictivo asociado con la reorientación de variantes bajo campo magnético (aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas, FSMA).

El hilo ferromagnético de la invención puede presentar un amplio rango de diámetros a partir del procedimiento y utillaje utilizado, por lo que el hilo ferromagnético de la invención presenta un diámetro entre 20 y 250 μm , preferentemente entre 80 y 250 μm y, más preferentemente, entre 150 y 200 μm .

Un objeto particular de la invención lo constituye el hilo ferromagnético de la invención en el que la aleación ferromagnética presenta una estructura cristalográfica de tipo Heusler, es decir, un compuesto intermetálico ternario con elementos X, Y y Z en el que la composición estequiométrica (X_2YZ) y composiciones próximas a ésta, presentan una estructura cristalográfica cúbica centrada en la caras.

Tal como se utiliza en la presente invención los elementos X, Y y Z de la aleación del hilo ferromagnético de la invención se refiere a elementos metálicos pertenecientes a los siguientes grupos: X e Y, metales de transición (grupos VIIB y VIII de la tabla periódica) y Z (grupos IIIA y IVA).

Una realización particular de la presente invención lo constituye el hilo ferromagnético de la invención en el que la composición de la aleación ferromagnética es la siguiente: $\text{Ni}_{2,10}\text{Mn}_{0,98}\text{Ga}_{0,92}$, donde $X=\text{Ni}$, $Y=\text{Mn}$ y $Z=\text{Ga}$ (Ejemplo 1).

Otro objeto de la invención lo constituye un procedimiento de obtención del hilo ferromagnético de la invención, en adelante procedimiento de la invención, basado en la técnica de solidificación rápida que comprende las etapas de:

(a) aleado de los elementos químicos que constituyen la aleación policristalina mediante fusión,

(b) fundición de la aleación policristalina,

(c) inyección de la aleación fundida sobre un flujo de agua que se encuentra girando en el interior de un tambor en rotación, de forma que la aleación se solidifica de forma rápida con sección circular, y

(d) tratamiento térmico posterior de homogeneización en atmósfera controlada de las aleaciones ferromagnéticas con estructura cristalina, para la obtención de hilos ferromagnéticos continuos con efecto de memoria de forma.

Esta técnica de solidificación rápida se emplea habitualmente para la obtención de hilos ferromagnéticos de material amorfo, pero no para obtener de forma continua y controlada material cristalino con geometría cilíndrica.

Además, otro objeto de la invención lo constituye el uso del procedimiento de la invención para la obtención de hilo ferromagnético de la invención.

La etapa a) se puede llevar a cabo mediante la utilización de un horno de arco.

Un ejemplo de realización es el uso de la técnica de solidificación rápida en aleaciones ferromagnéticas con estructura policristalina en la que en la etapa a) se utilizan elementos químicos en forma de trozos sólidos de una pureza del 99% o superior que se funden en un horno de arco eléctrico bajo una presión de 1 atmósfera de argón, de forma que el proceso se repite varias veces hasta conseguir un completo aleado de los elementos.

Las etapas b) y c) se pueden llevar a cabo mediante la utilización de un sistema compuesto por una bobina de inducción de radiofrecuencia (RF) y un crisol de cuarzo.

La etapa c) utiliza la técnica, *Rotating Water Bath Melt Spinning*, que emplea la fuerza centrífuga en lugar de la gravedad u otras fuerzas mecánicas para alcanzar el flujo laminar controlado del líquido refrigerante y el metal fundido. El proceso implica la inyección de un fino chorro de la aleación fundida en un flujo de agua fría (moviéndose en el interior de un tambor en rotación a prácticamente la misma velocidad de inyección del chorro), de modo que la aleación solidifica de forma rápida con sección circular. El sistema de fusión consiste en un crisol de cuarzo y una bobina de inducción de radiofrecuencia (RF). El soporte del crisol puede desplazarse en la dirección vertical (z), para su desplazamiento antes y después de la inyección de la aleación fundida y un sistema de desplazamiento lineal en las direcciones perpendiculares (x-y) para alcanzar la posición deseada durante el proceso de enfriamiento. El crisol de cuarzo presenta un pequeño orificio en su extremo inferior, con diámetros entre 80 y 250 μm , que determina el diámetro final del hilo. El tubo de cuarzo se dispone axialmente alineado en el interior de la bobina de radiofrecuencia. El tambor se acelera hasta la velocidad angular seleccionada. Se introduce a continuación el agua en el interior del tambor hasta alcanzar una profundidad en torno a 20 mm, previamente establecida mediante un indicador de profundidad. La capa de líquido en rotación se forma en el interior del tambor por acción de la fuerza centrífuga. Se desciende el sistema de fusión (crisol y bobina de RF) hasta la posición de expulsión desde la posición superior en la que previamente se había iniciado el proceso de fusión de la aleación policristalina. Finalmente mediante la aplicación sobre el crisol de una

ES 2 333 755 A1

sobrepresión de argón apropiada (típicamente 400 kPa), se inyecta la aleación fundida en la capa de líquido refrigerante (agua) en rotación. Mientras que la velocidad de enfriamiento se controla mediante la velocidad del tambor, la sobre presión de argón controla las condiciones de la velocidad de expulsión del chorro de la aleación fundida.

5 Las condiciones que han permitido obtener hilos continuos de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, en concreto con composiciones próximas a la composición estequiometría Ni_2MnGa han sido: diámetros del orificio del crisol: 160-230 μm ; distancia entre la punta del crisol y la superficie refrigerante: 3-4 mm; ángulo de expulsión: 45-60°, profundidad de la capa refrigerante: 20 mm.

10 La principal ventaja del empleo de esta técnica frente a otros métodos de producción de muestras en forma de hilos radica en la posibilidad de obtener de forma continua muestras solidificadas rápidamente con sección circular homogénea y con composiciones difíciles de obtener mediante otras técnicas. Este proceso de obtención presenta también ciertas limitaciones, en particular, la temperatura máxima de fusión (normalmente en torno a 1400°C) y el diámetro de hilo que se encuentra limitado en la práctica a valores entre 80 y 250 μm para materiales cristalinos.

15 En la etapa c) los hilos recién obtenidos se homogenizan en atmósfera controlada (vacío o atmósfera de argón) a alta temperatura (por debajo de la temperatura de fusión de la aleación). La técnica de solidificación rápida empleada da lugar a un proceso de solidificación caracterizado, como muestra el ejemplo 1, por la existencia de una estructura dendrítica. Mediante tratamientos térmicos a alta temperatura (en torno a 800°C tal como muestra el ejemplo 1), se obtiene la recristalización de la aleación y la eliminación de esta estructura dendrítica (ver figuras 1-5). Este proceso de recristalización es necesario para alcanzar en la aleación, la optimización de la transformación martensítica y del comportamiento magnético.

20 Otro objeto de la invención consiste en el uso del hilo ferromagnético de la invención en la fabricación de dispositivos que bajo la aplicación de campo magnético son capaces de producir un efecto mecánico (Ejemplo 2). La Figura 11 muestra las configuraciones básicas del actuador magnetostrictivo basado en los hilos ferromagnéticos de la invención, donde la aplicación de un campo magnético al hilo ferromagnético con memoria de forma produce un efecto mecánico (deformación). El campo magnético se genera mediante la circulación de corriente eléctrica por bobinas, generalmente bajo la configuración de un electroimán. El control de la corriente permite por tanto el control de la actuación mecánica del hilo ferromagnético.

25 Un objeto particular de la invención consiste en el uso de los hilos ferromagnéticos de la invención en motores lineales, empleados en aquellos casos en los que se desee una amplificación mecánica. La Figura 12 resume el principio de funcionamiento de un motor lineal basado en el principio “*inchworm*”, ampliamente empleado en el diseño de motores lineales basados en los materiales piezoeléctricos y magnetostrictivos. En (a), antes de aplicar el campo magnético, la abrazadera de la derecha sujeta firmemente el eje móvil (posición cerrada) mientras que la de la izquierda permite el desplazamiento del eje (posición abierta). La aplicación del campo magnético produce una deformación en el hilo ferromagnético y por tanto un desplazamiento del eje móvil hacia la derecha. Antes de eliminar el campo magnético, se invierte la situación de las abrazaderas (derecha cerrada, izquierda abierta). Para recuperar la forma inicial a campo magnético nulo, se somete al hilo ferromagnético a una fuerza recuperadora (muelle). La repetición cíclica de los pasos a - d, permite por tanto una amplificación del desplazamiento inicial x.

30 Un objeto particular de la invención consiste en el uso de los hilos ferromagnéticos de la invención en dispositivos actuadores basados en el efecto combinado de su respuesta ferromagnética y el efecto de memoria de forma. En estos dispositivos se emplea de modo combinado la fuerza magnética y la asociada con el efecto de memoria de forma. Para obtener un mecanismo de actuación óptimo, el hilo debe transformar desde la fase martensita ferromagnética a una fase austenita paramagnética. El efecto mecánico (actuación) se controla mediante la acción simultánea de la aplicación de campo magnético y el calentamiento de la aleación (hilo ferromagnético con memoria de forma) por encima de la transformación martensítica. Este mecanismo puede emplearse para producir movimiento tanto en flexión como en tracción. Como muestra el ejemplo 2, puede construirse en base a este mecanismo actuadores en los que el calentamiento del hilo ferromagnético se produce por el paso de corriente eléctrica (efecto Joule). Este actuador (ver figura 13) está compuesto por un imán permanente y dos hilos de longitud L soldados en uno de sus extremos, de modo los extremos libres se encuentran sometidos a una diferencia de potencial V (fuente de voltaje continuo). Cuando no circula corriente eléctrica, los hilos se encuentran en fase martensita ferromagnética, de modo que la fuerza magnética ejercida por el campo del imán permanente determina la posición del actuador (7). El calentamiento por encima de la transformación martensítica tiene un efecto doble sobre los hilos en fase austenita paramagnética (8): desaparición de la fuerza magnética y la recuperación de la forma de la fase de alta temperatura (efecto de memoria de forma). El proceso de conmutación entre las posiciones 7 y 8 se ve favorecida por la menor rigidez del hilo en fase martensita y la acción de la fuerza magnética. La posición 9 representaría la configuración del actuador cuando no circula la corriente eléctrica (hilos en fase martensita) y se ha eliminado el campo magnético generado por el imán permanente.

Descripción de las figuras

65 Figura 1: Imagen obtenida por Microscopia de Barrido (SEM) de la sección longitudinal del hilo en estado as-cast.

Figura 2: Imagen obtenida por Microscopia de Barrido (SEM) de la sección trasversal del hilo tratado a 600°C.

Figura 3: Imagen obtenida por Microscopia de Barrido (SEM) de la sección longitudinal del hilo tratado a 600°C.

Figura 4: Imagen obtenida por Microscopia de Barrido (SEM) de la sección trasversal del hilo tratado a 800°C.

Figura 5: Imagen obtenida por Microscopia de Barrido (SEM) de la sección longitudinal del hilo tratado a 800°C.

Figura 6: Termogramas (DSC) obtenidos en calentamiento y enfriamiento para (1) la aleación policristalina fundida en el horno de arco, (2) el hilo inicial en estado as-cast, (3) el hilo tratado a 600°C y (4) el hilo tratado a 800°C. Las flechas en (5) indican la temperatura de Curie.

Figura 7: Ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente para (1) el hilo inicial en estado as-cast, (2) el hilo tratado a 400°C, (3) tratado a 600°C y (4) tratado a 800°C (símbolo).

Figura 8: Imanación en función de la temperatura obtenida bajo campo aplicado de 100 Oe para (1) el hilo inicial en estado as-cast y (2) tratado a 600°C (en enfriamiento (3) y calentamiento (4)).

Figura 9: Imanación de saturación en función de la temperatura obtenida bajo campo aplicado de 6 T para (1) el hilo inicial en estado as-cast, (2) tratado a 400°C, (3) tratado a 600°C y (4) tratado a 800°C (símbolo).

Figura 10: Imágenes ópticas de un hilo tratado a 660°C obtenidas a diferentes temperaturas: (a) 22.8°C (martensita), (b) 100°C (austerita), (c) 33°C (martensita).

Figura 11: Diseños básicos del actuador magnetostrictivo donde la aplicación de un campo magnético al hilo ferromagnético con memoria de forma produce un efecto mecánico: (1) hilo ferromagnético, (2) sistema generador de campo magnético (electroimán), (3) Campo magnético, (4) Deformación.

Figura 12: Principio de operación del motor lineal basado en el hilo ferromagnético con memoria de forma: (1) hilo ferromagnético, (2) eje móvil, (3) y (4) abrazaderas (línea discontinua: cerrada, línea continua: abierta), (5) campo magnético, (6) deformación del hilo ferromagnético, (7) fuerza recuperadora.

Figura 13: Principio de operación del actuador basado en el efecto combinado de su respuesta ferromagnética y el efecto de memoria de forma: (1) fuente de alimentación, (2) amperímetro, (3) interruptor, (4) imán permanente (5) hilos de aleación con memoria de forma ferromagnética en fase austenita, (6) hilos de aleación con memoria de forma ferromagnética en fase martensita; (7) Corriente nula ($I = 0$, hilos en fase martensita), (8) Circulando corriente por los hilos ($I \neq 0$, hilos en fase austenita); (9) Posición de los hilos en fase martensita ($I = 0$) en ausencia del campo magnético generado por el imán.

Ejemplos de la invención

Ejemplo 1

Hilo ferromagnético de la invención de composición $Ni_{2.10}Mn_{0.98}Ga_{0.92}$

La aleación policristalina se ha obtenido mediante fusión de un 52.5 at % Ni (99.98% pureza), 24.5 at % Mn (99.98% pureza) y un 23 at Ga (99.99% pureza) en un horno de arco. Más concretamente se usaron estos elementos químicos en forma de trozos sólidos de una pureza del 99% o superior que se fundieron en un horno de arco eléctrico bajo una presión de 1 atmósfera de argón, repitiéndose varias veces hasta conseguir un completo aleado de los elementos (etapa a) del procedimiento de la invención).

Para la obtención de la aleación con sección circular homogénea (hilo ferromagnético) mediante la técnica de *Rotating Water Bath Melt Spinning* (etapa c) del procedimiento de la invención se emplearon los siguientes parámetros de fabricación: profundidad de agua o de la capa refrigerante, 20 mm; velocidad angular de rotación del tambor: 260 rpm; diámetro del orificio del crisol: 170 μm ; presión de argón de inyección: 4 bares; distancia entre la punta del crisol y la superficie refrigerante: 3-4 mm; y ángulo de expulsión: 45-60°.

Esta técnica, *Rotating Water Bath Melt Spinning*, emplea la fuerza centrífuga en lugar de la gravedad u otras fuerzas mecánicas para alcanzar el flujo laminar controlado del líquido refrigerante y el metal fundido. El proceso implica la inyección de un fino chorro de la aleación fundida en un flujo de agua fría (moviéndose en el interior de un tambor en rotación a prácticamente la misma velocidad de inyección del chorro), de modo que la aleación solidifica de forma rápida con sección circular. El sistema de fusión consistió en un crisol de cuarzo y una bobina de inducción de radiofrecuencia (RF). El soporte del crisol puede desplazarse en la dirección vertical (z), para su desplazamiento antes y después de la inyección de la aleación fundida y un sistema de desplazamiento lineal en las direcciones perpendiculares (x-y) para alcanzar la posición deseada durante el proceso de enfriamiento. El crisol de cuarzo puede presentar un pequeño orificio en su extremo inferior, ajustándose a voluntad con diámetros entre 80 y 250 μm , que determina el diámetro final del hilo.

El tubo de cuarzo se dispuso axialmente alineado en el interior de la bobina de radiofrecuencia. El tambor se aceleró hasta la velocidad angular seleccionada y se introdujo a continuación el agua en el interior del tambor hasta alcanzar

una profundidad en torno a 20 mm, previamente establecida mediante un indicador de profundidad. La capa de líquido en rotación se forma en el interior del tambor por acción de la fuerza centrífuga. Se hizo descender el sistema de fusión (crisol y bobina de RF) hasta la posición de expulsión desde la posición superior en la que previamente se había iniciado el proceso de fusión de la aleación policristalina. Finalmente, mediante la aplicación sobre el crisol de una sobrepresión de argón apropiada (típicamente 400 kPa), se inyectó la aleación fundida en la capa de líquido refrigerante (agua) en rotación. Mientras que la velocidad de enfriamiento se controla mediante la velocidad del tambor, la sobre presión de argón controla las condiciones de la velocidad de expulsión del chorro de la aleación fundida.

La Figura 1 muestra la imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de la sección longitudinal del hilo en estado inicial recién obtenido (as-cast). Como puede observarse, bajo las condiciones de fabricación, el diámetro promedio del hilo obtenido se encuentra en torno a $160\text{ }\mu\text{m}$ (ver Figura 1). Como muestran las Figuras 1 a la 3, el hilo presenta una estructura dendrítica que sigue observándose bajo tratamientos térmicos a 600°C (15 minutos). Un tratamiento a temperaturas superiores (800°C) da lugar a la recrystalización del material y a la desaparición de la estructura dendrítica (ver Figuras 4 y 5). Además esta última muestra, presenta a temperatura ambiente la estructura de variantes característica de este tipo de aleaciones en fase martensita.

Los termogramas de las muestras (as-cast y previamente tratadas), obtenidos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, reflejan la evolución de las temperaturas de transformación martensítica bajo los tratamientos térmicos realizados (ver Figura 6). En el hilo en estado inicial as-cast, la transformación martensítica no se encuentra muy bien definida, teniendo lugar en un amplio intervalo de temperaturas (50°C). El principal efecto de los tratamientos térmicos es producir un aumento en la temperatura promedio de transformación (aumento del orden estructural, aniquilación de vacantes, relajación de tensiones internas). Sin embargo, el tratamiento térmico asociado con la recrystalización del material y la eliminación de la estructura dendrítica lleva asociado la optimización de la transformación martensítica. Bajo estas condiciones, la aleación en forma de hilo presenta una transformación muy similar a la exhibida por la aleación policristalina inicial (ver Figura 6).

Las Figuras 7 a la 9 presentan la evolución del comportamiento magnético con el tratamiento térmico de los hilos. El principal efecto del tratamiento térmico es producir un aumento en la susceptibilidad magnética (imaneación a bajo campo) e imaneación de saturación. Esta optimización en la respuesta magnética debe adscribirse, como en el caso de la temperatura de la transformación martensítica, con los cambios asociados con la homogenización estructural de la aleación. Sin embargo, en el caso del comportamiento magnético, no es necesario la recrystalización de la aleación para alcanzar el comportamiento magnético óptimo. Como muestran las Figuras 7 y 9, las muestras tratadas a 600°C y 800°C presentan un comportamiento magnético equivalente.

Finalmente, la Figura 10 muestra las imágenes ópticas obtenidas a diferentes temperaturas en el hilo tratado a 660°C . El hilo se flexiona inicialmente en fase martensita (Figura 10a) y se calienta a partir de esta posición sin introducir ninguna tensión externa mediante una pletina de calentamiento hasta alcanzar la fase austenita (Figura 10b). La muestra recupera su forma de alta temperatura (efecto de memoria de forma). El enfriamiento posterior a fase martensita (Figura 10c), nuevamente sin ejercer ninguna fuerza externa, permite retener parte de la deformación inicialmente introducida.

Ejemplo 2

Aplicación del hilo ferromagnético de la invención en la fabricación de un actuador

La Figura 13 muestra el actuador fabricado empleando los hilos ferromagnéticos de la invención obtenidos en el Ejemplo 1, sometidos previamente a un tratamiento térmico a alta temperatura (660°C). El principal efecto del tratamiento térmico es el aumento la susceptibilidad magnética del material en fase martensita (Figura 7). En el dispositivo diseñado se emplea el efecto combinado de la fuerza magnética y la recuperación de la forma de la aleación en fase de alta temperatura (efecto de memoria de forma). El actuador está compuesto por un imán permanente y dos hilos de longitud L soldados en uno de sus extremos. Los dos extremos libres se encuentran conectados a una fuente de voltaje. En serie se encuentra conectado un amperímetro que permite la lectura de la corriente circulando por los hilos al establecer una diferencia de potencial V . Cuando no circula corriente eléctrica, los hilos se encuentran en fase martensita ferromagnética, presentando una ligera curvatura (9). El paso de corriente eléctrica, produce un calentamiento por efecto Joule, de modo que para intensidades superiores a 0.3 A los hilos pasan a fase austenita (8) de modo similar al efecto descrito en la figura 10. El actuador se completa con un imán permanente como muestra la figura 13, que genera un campo magnético responsable de la fuerza magnética sobre los hilos en fase martensita (7). La conmutación de las posiciones del actuador ($7 \rightarrow 8$) se controla mediante el paso de la corriente eléctrica (I). La aplicación de una corriente oscilante da lugar a una oscilación periódica entre ambas posiciones.

REIVINDICACIONES

1. Hilo continuo de aleación ferromagnética que presenta efecto de memoria de forma **caracterizado** porque la aleación ferromagnética presenta una estructura cristalográfica tipo Heusler, un compuesto, intermetálico ternario con elementos, X, Y y Z, en el que la composición estequiométrica X_2YZ y composiciones próximas a ésta, presentan una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras, y refiriéndose los elementos X, Y y Z de la aleación a elementos metálicos pertenecientes, los X e Y a metales de transición (grupos VIIB y VIII de la tabla periódica), y Z, a los grupos IIIA o IVA.

2. Hilo según reivindicación 1 **caracterizado** porque el, diámetro está comprendido entre 20 y 250 μm , preferentemente entre 150 y 250 μm y, más preferentemente, entre 150 y 200 μm .

3. Hilo según reivindicación 1 **caracterizado** porque la composición de la aleación ferromagnética es la siguiente: X=Ni, Y=Mn y Z=Ga.

4. Procedimiento de obtención del hilo descrito en las reivindicaciones 1 a la 3 **caracterizado** porque se basa en la técnica de solidificación rápida que comprende las etapas de:

(a) aleado de los elementos químicos que constituyen la aleación policristalina mediante fusión,

(b) fundición de la aleación policristalina,

(c) inyección de la aleación fundida sobre un flujo de agua que se encuentra girando en el interior de un tambor en rotación, en las siguientes condiciones: diámetro del orificio del crisol comprendido entre 160 y 230 μm , distancia entre la punta del crisol y la superficie refrigerante de entre 3 y 4 mm, ángulo de expulsión entre 45 y 60°, y profundidad de la capa refrigerante de aproximadamente 20 mm., y

(d) tratamiento térmico posterior de homogeneización, a alta temperatura y en atmósfera controlada, de las aleaciones ferromagnéticas con estructura cristalina, en las siguientes condiciones: la atmósfera controlada consiste en vacío o atmósfera de Argón, y la alta temperatura es inferior a la de fusión de la aleación, y preferiblemente en torno a 800°C.

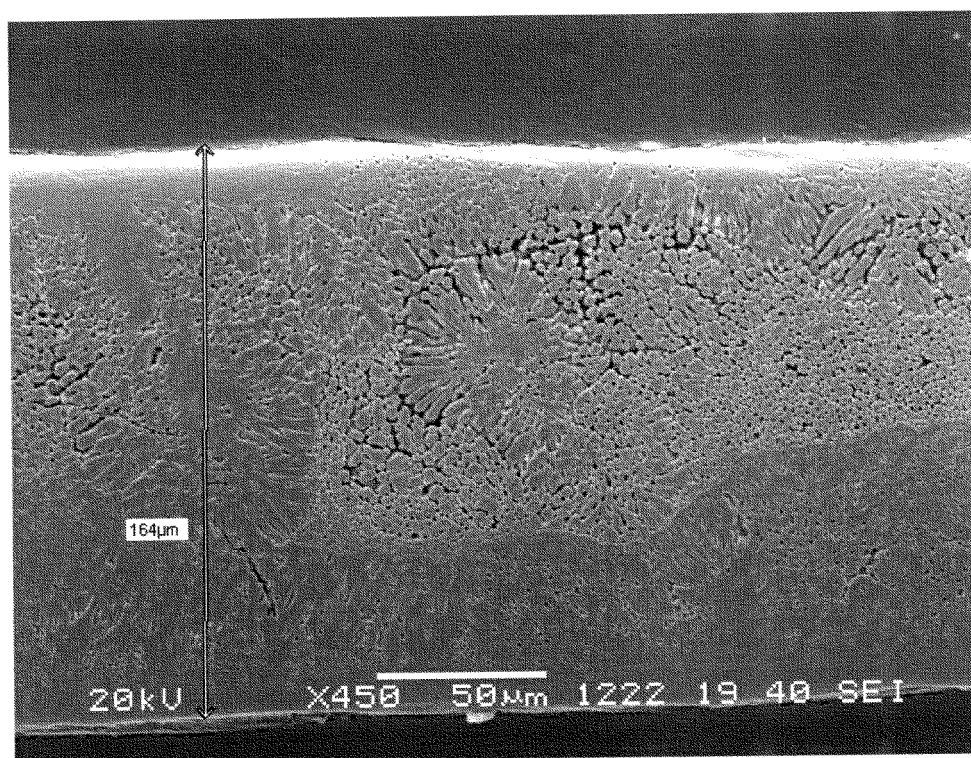
5. Uso de los hilos ferromagnéticos con efecto de memoria de forma según reivindicaciones 1 a 3 en dispositivos que bajo la aplicación de campo magnético son capaces de, producir un efecto mecánico.

6. Uso de los hilos ferromagnéticos con efecto de memoria de forma según reivindicación 5 en motores lineales.

7. Uso de los hilos ferromagnéticos con efecto de memoria de forma según reivindicación 6 en dispositivos basados en el efecto combinado de su respuesta ferromagnética y el efecto de memoria de forma.

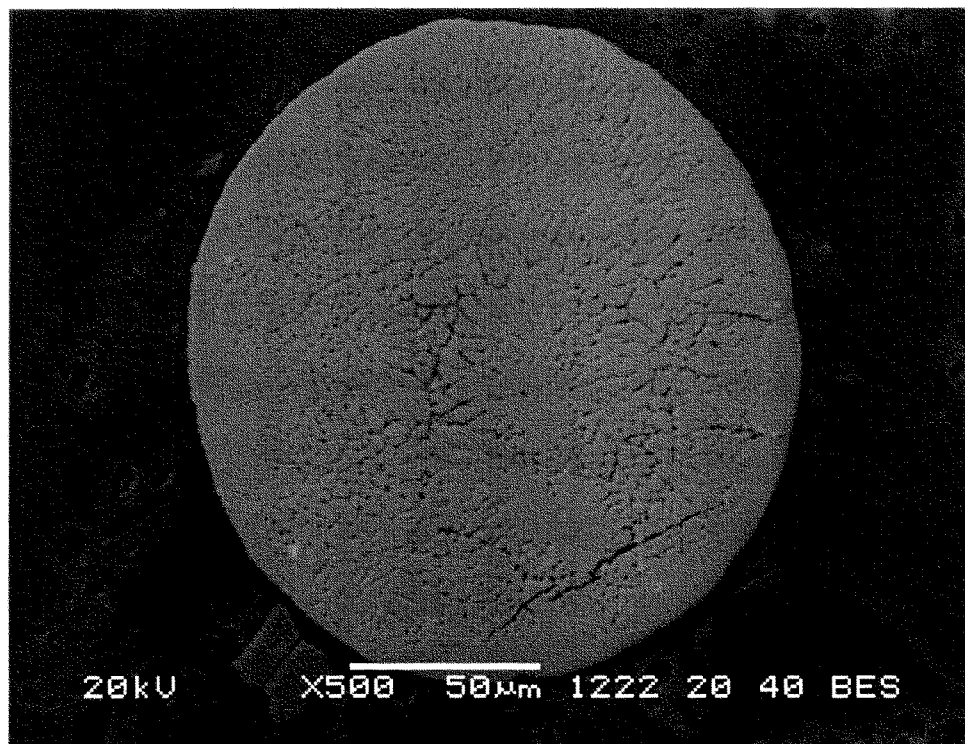
ES 2 333 755 A1

Figura 1



ES 2 333 755 A1

Figura 2



ES 2 333 755 A1

Figura 3

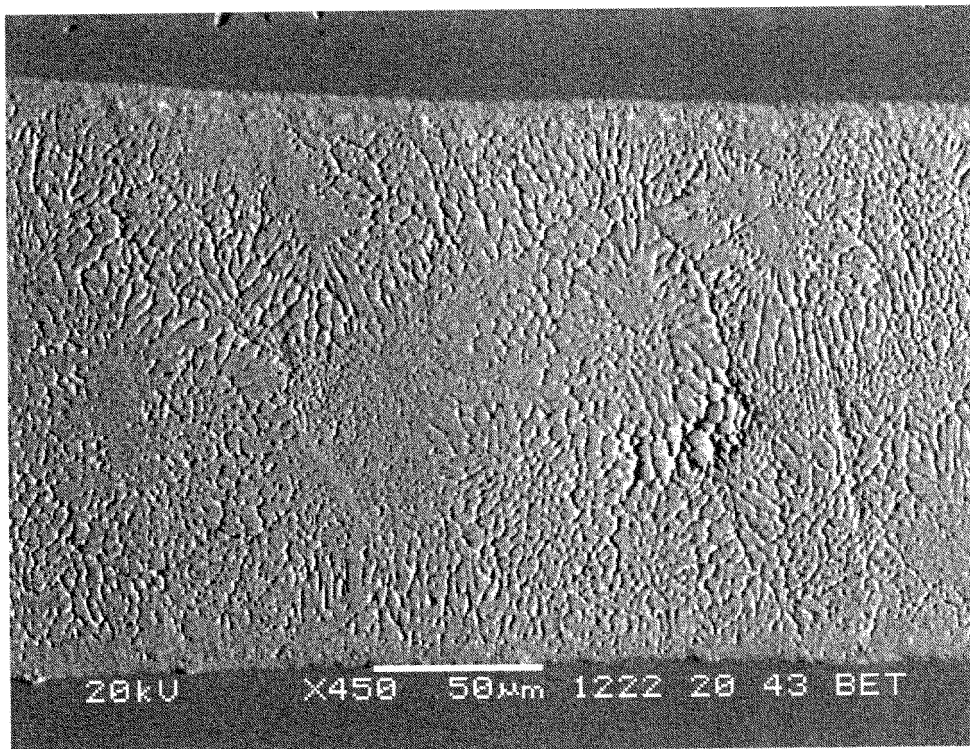
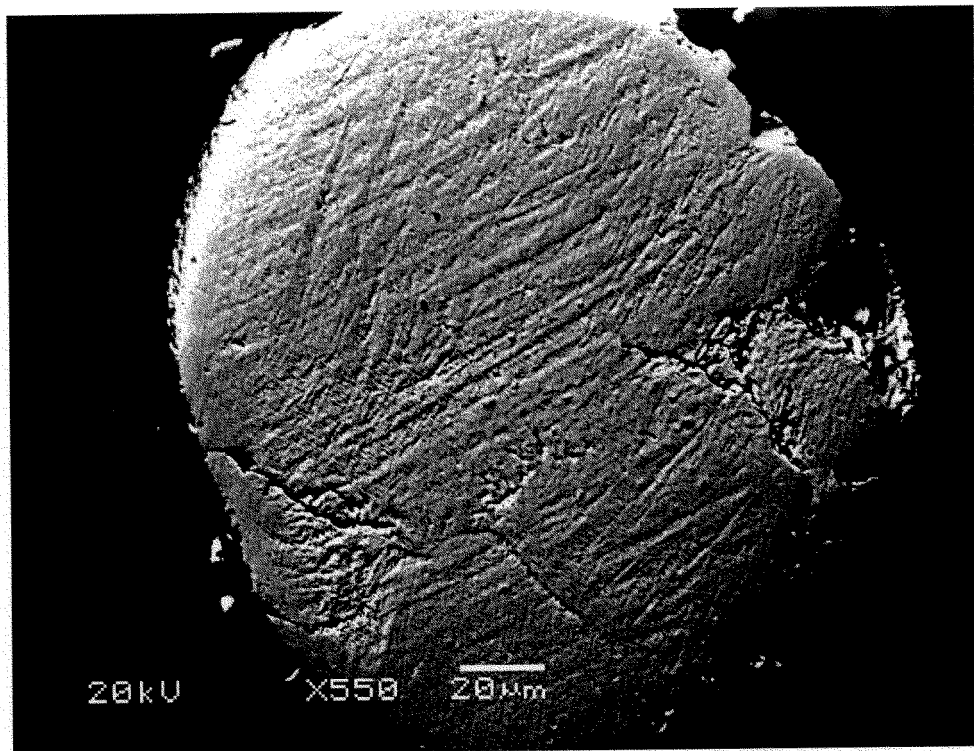


Figura 4



ES 2 333 755 A1

Figura 5

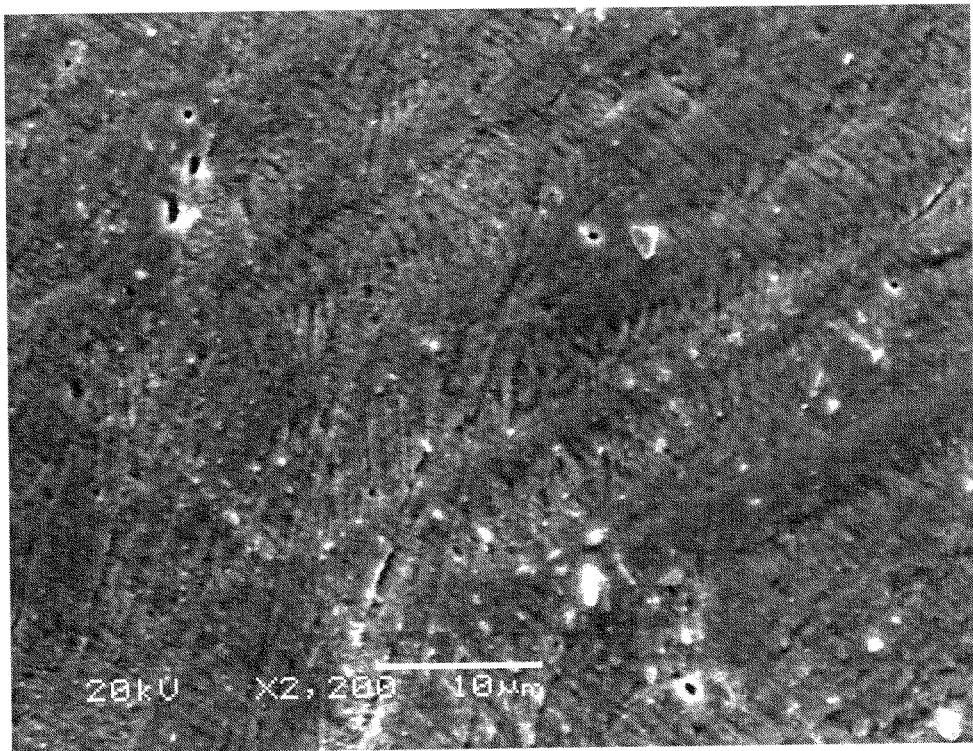


Figura 6

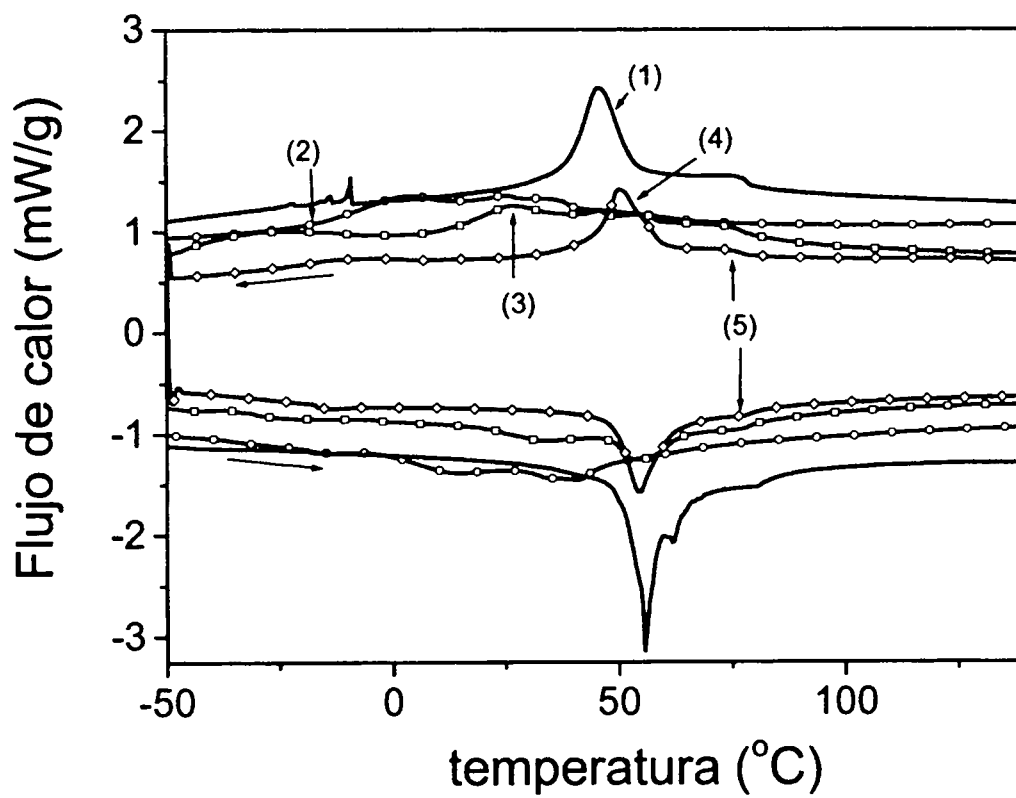


Figura 7

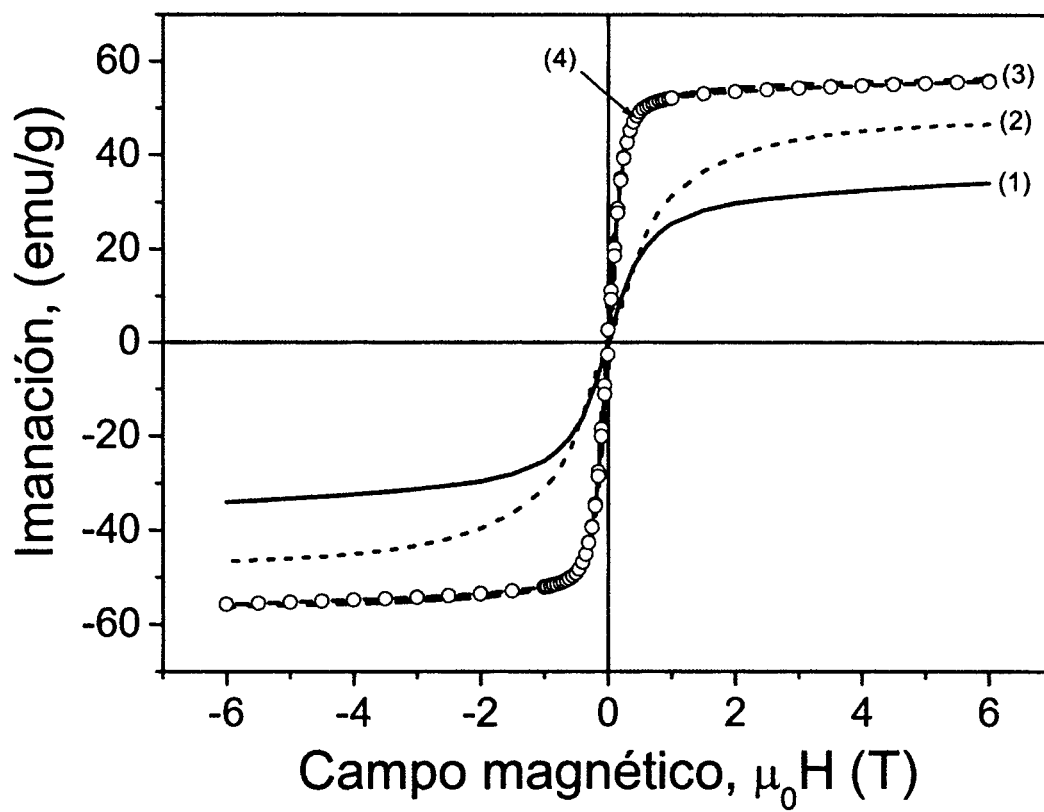


Figura 8

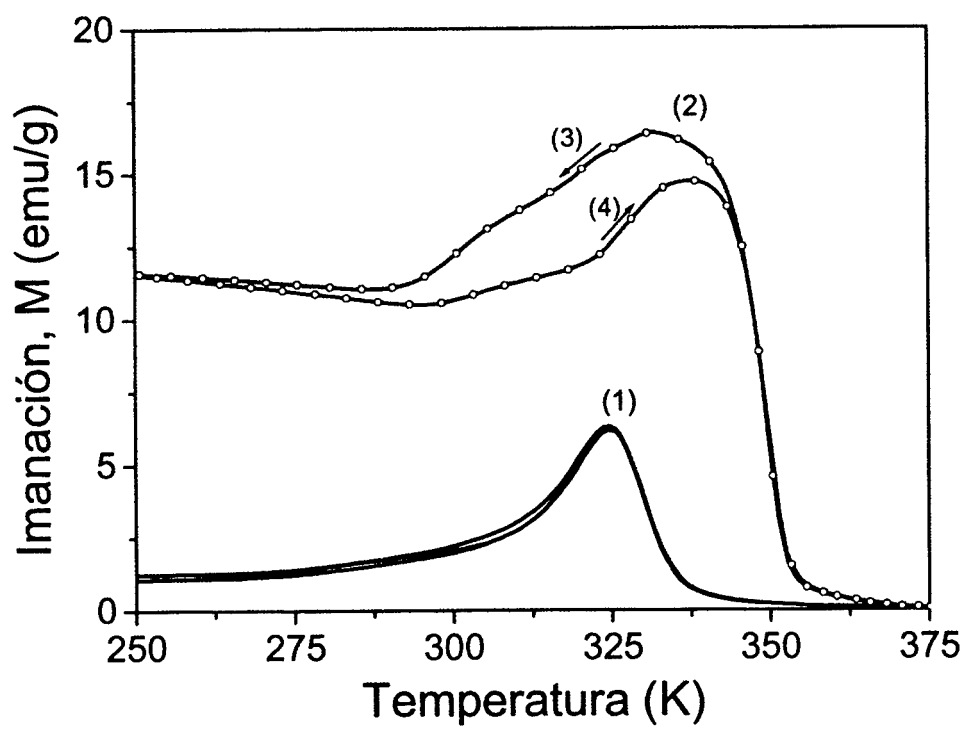


Figura 9

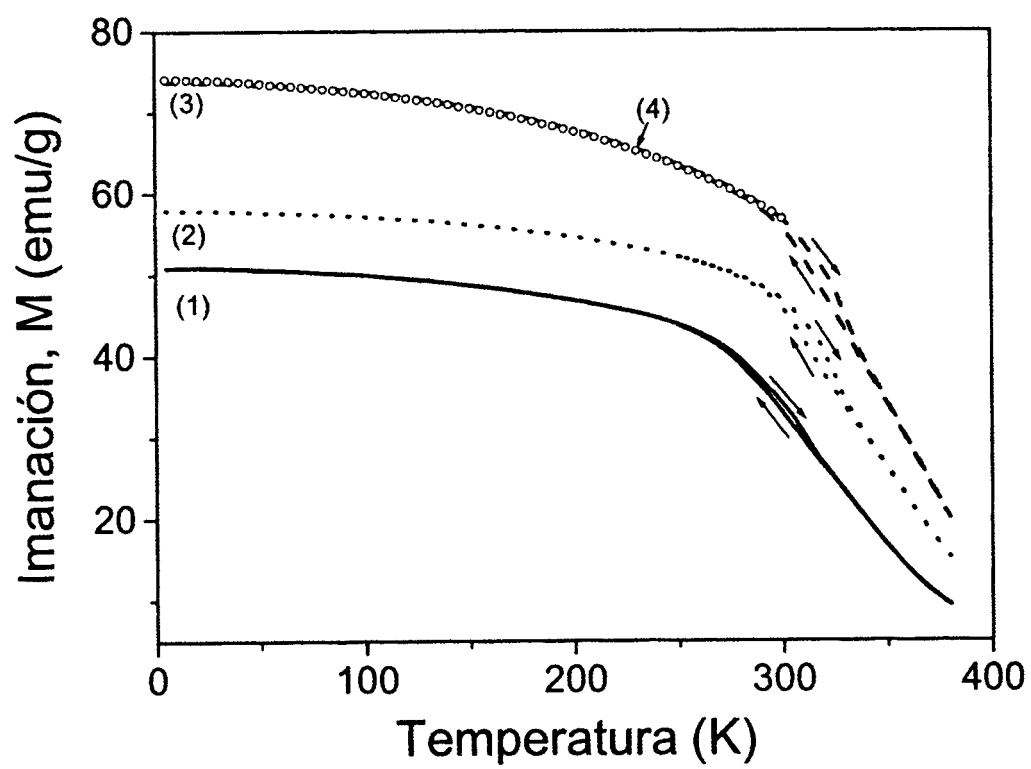


Figura 10



Figura 11

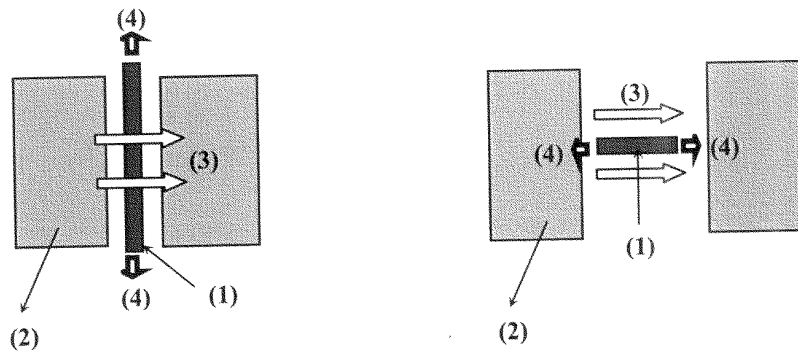


Figura 12

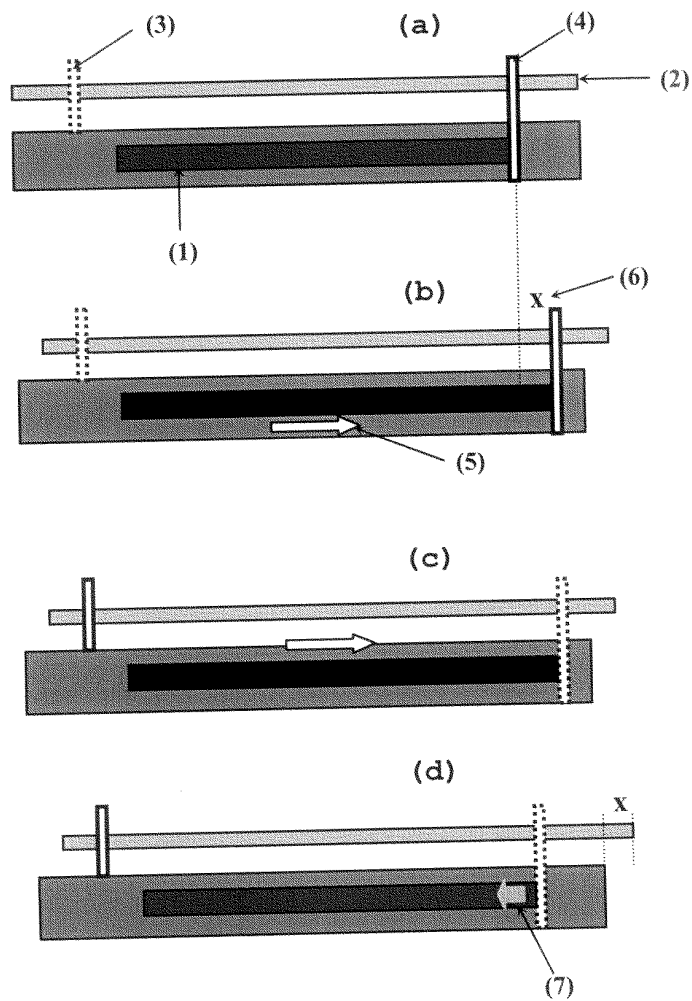
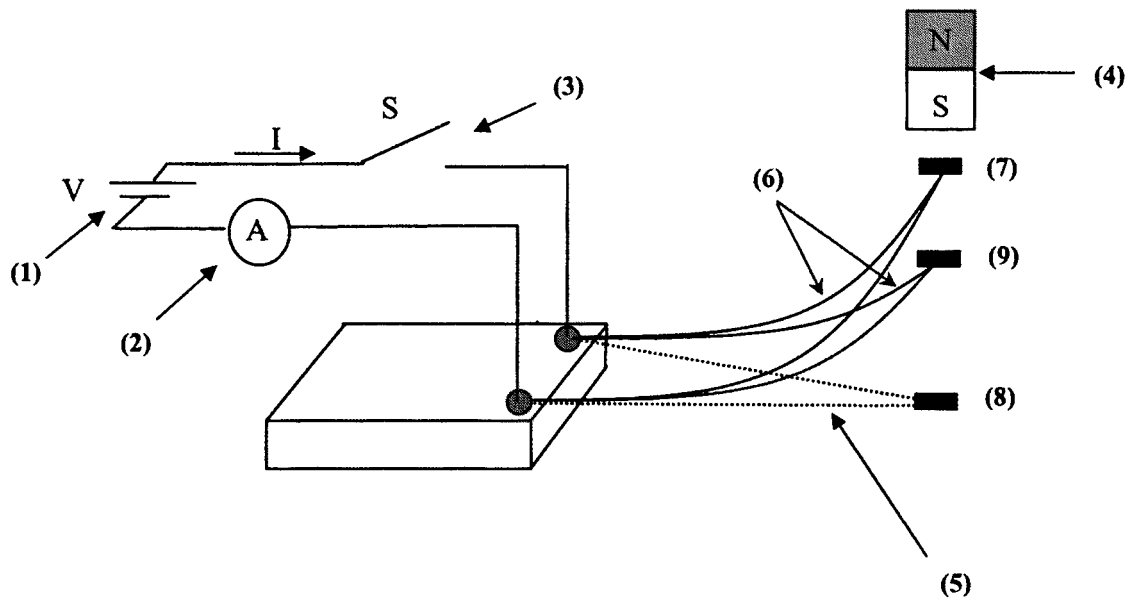


Figura 13





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 333 755

⑫ Nº de solicitud: 200700545

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 01.03.2007

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1069200 A1 (KANTO SPECIAL STEEL WORKS LTD) 17.01.2001, párrafos [6],[8],[10],[14-15],[25]; figura 2.	1-3,5-7
X	OCHIN P. et al. "Shape memory thin round wires produced by the in rotating water melt-spinning technique." Acta Materialia. Abril 2006, Vol. 54, No. 7, páginas 1877-1885. ISSN 1359-6454.	4
A	MELLORS N J. et al. "Magnetic anisotropy and the shape memory phase transition in Ni ₅₂ Mn ₂₆ Ga ₂₂ ." Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Mayo 2004, Vol. 272-276, páginas 2108-2110. ISSN 0304-8853.	3
A	WO 02064847 A1 (UNIV MARYLAND; WUTTIG MANFRED R; LI JIAN; CRACIUNESCU) 22.08.2002, páginas 4-6; reivindicaciones 5,9,14,19-23.	1,3,5-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

12.02.2010

Examinador

E. Pina Martínez

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01L 41/20 (2006.01)

H01L 41/22 (2006.01)

C22C 19/03 (2006.01)